

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 13/06, 13/00 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/57073 (43) Date de publication internationale: 11 novembre 1999 (11.11.99) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01055 (22) Date de dépôt international: 4 mai 1999 (04.05.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/05708 6 mai 1998 (06.05.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ISOVER SAINT-GOBAIN [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): De MERINGO, Alain [FR/FR]; 294, rue Saint Jacques, F-75005 Paris (FR). BERNARD, Jean-Luc [FR/FR]; 51, rue André Oudin, Giencourt, F-60600 Clermont (FR). LAFFON, Fabrice [FR/FR]; 34, rue Hermel, F-75018 Paris (FR). (74) Mandataire: RENOUS CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers (FR). | | (81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, HR, HU, IN, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| (54) Title: MINERAL WOOL COMPOSITION (54) Titre: COMPOSITION DE LAINE MINERALE (57) Abstract The invention concerns a mineral wool capable of dissolving in a physiological medium, and comprising the following constituents with weight percentages as follows: SiO ₂ 38-52 %; Al ₂ O ₃ 16-23 %; RO (CaO + MgO) 4-15 %; R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O) 16-25 %; B ₂ O ₃ 0-10 %; Fe ₂ O ₃ (total iron) 0-3 %, preferably 0-1.5 %; P ₂ O ₅ 0-3 %, preferably 0-1.5 %; TiO ₂ 0-2 %. (57) Abrégé L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, et qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants: SiO ₂ 38-52 %; Al ₂ O ₃ 16-23 %; RO (CaO + MgO) 4-15 %; R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O) 16-25 %; B ₂ O ₃ 0-10 %; Fe ₂ O ₃ (fer total) 0-3 %, de préférence 0-1,5 %; P ₂ O ₅ 0-3 %, de préférence 0-1,5%; TiO ₂ 0-2 %. | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Bésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yugoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

5

COMPOSITION DE LAINE MINERALE

10 La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors-sol.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type
15 laine de verre.

Usuellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits "internes", c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés d'orifices. Ils sont en effet bien adaptés au fibrage de laine minérale de type laine de verre,
20 schématiquement de composition relativement riche en oxydes alcalins, et de température de liquidus moins élevée et de viscosité à température de fibrage plus grande que la laine de roche ou de basalte. Ce type de procédé est notamment décrit dans les brevets EP-0 189 354 ou EP-0 519 797.

Aux critères de qualité et de faisabilité industrielle et économique,
25 s'est ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation.

30 L'invention a alors pour but d'améliorer la composition chimique des laines minérales, notamment du type verre, amélioration visant notamment à augmenter leur caractère biodégradable et/ou à concilier un

caractere biodégradable avec une capacité à être fibrée par centrifugation interne (sans exclure cependant d'autres modes de fibrage).

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

| | |
|---|---|
| SiO ₂ | 38-52%, de préférence au moins 40%, notamment 41-48% ou 45-50% |
| Al ₂ O ₃ | 16-23%, de préférence 17-21% ou 17-20% |
| RO (CaO et/ou MgO) | 4-15%, de préférence 5-12% ou 5-11% |
| R ₂ O (Na ₂ O et/ou K ₂ O) | 16-25%, de préférence 17-22% ou 17-20% |
| B ₂ O ₃ | 0-10%, notamment au moins 1%, de préférence 3-9% ou 4-10% |
| P ₂ O ₅ | 0-3%; de préférence 0-1,5%, notamment 0 ou supérieur à 0 et d'au plus 0,5% |
| Fe ₂ O ₃ (fer total) | 0-3%, de préférence 0-1,5%, notamment de l'ordre de 0,01 à 1% |
| TiO ₂ | 0-2% |

(Dans toute la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral).

La sélection d'une telle composition a permis de cumuler toute une série d'avantages, notamment en jouant sur les multiples rôles, complexes, que jouent un certain nombre de ses constituants spécifiques.

Ainsi, il s'agit bien d'une composition de laine minérale de type verre : son taux en oxydes alcalins (R₂O) essentiellement sous forme Na₂O et/ou K₂O est supérieur à son taux en oxydes alcalino-terreux (RO), qui est essentiellement sous forme CaO et/ou MgO. Le taux en oxyde de fer (quantifié sous forme de Fe₂O₃ mais correspondant à la teneur totale en fer, par convention) est très modéré, voire nul, le taux en oxyde de bore étant par contre significatif.

La viscosité au fibrage d'une telle composition est appropriée pour une centrifugation interne.

Quant au caractère biodégradable, il était déjà connu que certains composés permettaient de l'améliorer considérablement dans des compositions minérales de type verre notamment, comme le P_2O_5 , alors que d'autres oxydes paraissaient au contraire tendre à le diminuer, tout au moins à pH neutre comme l'alumine. On pourra se reporter, par exemple au brevet EP-412 878. Cependant, un ajout massif de P_2O_5 (ou une suppression d'alumine, par exemple) ne s'est pas avéré dans le contexte de l'invention la voie la plus judicieuse. En effet, peuvent intervenir d'autres considérations, par exemple économiques, (le P_2O_5 provenant de matières premières coûteuses) et également techniques : les changements dans les proportions en P_2O_5 , et notamment en alumine dans la composition peuvent en faire varier d'autres propriétés dans un sens indésirable ou inconnu. Ainsi, le P_2O_5 n'est pas sans influence sur la viscosité de la composition, tout comme l'alumine. Or, tout particulièrement pour les compositions de type verre à fibrer par centrifugation interne, celles qui intéressent le plus l'invention, le comportement viscosimétrique de la composition est un critère important à maîtriser de façon adéquate.

L'invention a alors établi un compromis judicieux de la façon suivante : la composition peut contenir du P_2O_5 , mais dans une teneur modérée d'au plus 3 ou 1,5%. On garde ainsi son effet bénéfique sur la biodégradabilité, sans ajout excessif coûteux et tendant à augmenter la température de liquidus de la composition.

En réglant de façon appropriée les teneurs des principaux autres constituants de la composition, à savoir RO , R_2O , B_2O_3 et SiO_2 , on a augmenté par contre significativement la teneur en Al_2O_3 , qui est d'au moins 16 à 17%. La teneur en alumine peut ainsi avantageusement être d'au moins 18%, notamment d'au moins 19 ou d'au moins 20%.

Il s'est avéré que cette combinaison permettait de remplir de façon satisfaisante les critères de biosolubilité, aussi bien mesurés selon des tests in vitro à pH neutre que selon des tests in vitro à pH acide. En effet, il n'a pas été tranché de façon définitive sur le point de savoir quel pH

était le plus représentatif du milieu physiologique in vivo, notamment celui des régions pulmonaires. Un fort taux d'alumine paraissait jusque là être favorable à une dissolution rapide à pH acide mais faible/lente à pH neutre.

5 L'invention permet d'obtenir un haut niveau de biosolubilité, au moins mesuré in vitro, quel que soit le pH, en sélectionnant un fort taux d'alumine, mais en adaptant la teneur, notamment en RO , R_2O et B_2O_3 , de façon à conserver son effet bénéfique à pH acide sans être pénalisant à pH neutre.

10 Le taux préférentiel en CaO de la composition selon l'invention est avantageusement choisi entre 4 et 11%.

Parallèlement, le taux préférentiel en MgO est choisi entre 0,1 et 7%, notamment 0,3 et 6,5%.

En fait, il est usuel de choisir une teneur en CaO plus importante
15 qu'une teneur en MgO , à teneur en oxydes alcalino-terreux totale donnée, notamment pour des raisons de coûts de matières premières. La teneur en MgO peut ainsi être choisie très faible, voire nulle (par exemple entre 0 et 1% ou être plus élevée, par exemple entre 2 et 6%).

Selon une première variante, on peut ainsi avoir le rapport
20 $\text{CaO}/\text{MgO} \geq 1,25$ notamment ≥ 5 et même ≥ 10 .

Cependant, il s'est avéré intéressant, dans le cadre de l'invention, de proposer une seconde variante consistant à prévoir des teneurs en MgO comparables voire supérieures à celles en CaO . On peut ainsi avoir des rapports $\text{MgO}/\text{CaO} \geq 0,8$, et même supérieurs ou égaux à 1 ou 1,05 : ce
25 rapport différent dans les teneurs respectives en CaO et MgO pourrait avoir un impact favorable sur la biodégradabilité de la composition.

Le taux préférentiel en Na_2O de la composition est d'au moins 12%, notamment entre 13 et 19,5%, alors que celui de K_2O est d'au moins 0,5%, notamment entre 0,5 et 8%.

30 Comme dans le cas des teneurs en CaO et MgO des oxydes alcalino-terreux, on a dans le cas des oxydes alcalins usuellement une teneur nettement plus forte en Na_2O qu'en K_2O . Le K_2O , à teneur en oxydes

alcalins totale donnée peut ainsi être en une teneur très faible voire nulle (par exemple inférieur à 3%, compris entre 0,5 et 2,5% notamment). Cependant il est possible dans le cadre de l'invention de prévoir également un taux en K_2O significativement plus élevé, par exemple de l'ordre de 5 à 7%, ce qui peut par exemple représenter jusqu'à plus du quart ou même plus du tiers, en poids, de la somme totale des oxydes alcalins dans la composition.

Avantageusement, la composition contient des oxydes alcalino-terreux et alcalins dans la proportion suivante : $R_2O/RO > 1,8$ notamment compris entre 2 et 4.

A noter que la somme $SiO_2 + Al_2O_3$ permet de régler pour une bonne part le comportement viscosimétrique des compositions : on préfère que cette somme soit d'au moins 60%, notamment de l'ordre de 61 à 67%.

Quant au taux en oxyde(s) de fer (fer total), comme vu plus haut, il est optionnel. On peut en avoir dans la composition en une faible teneur, ajoutée volontairement ou en tant qu'impureté. Sa présence dans la composition peut jouer favorablement sur la tenue au feu de la laine minérale obtenue.

Comme le fer, la présence de P_2O_5 dans la composition est optionnelle, donc sa teneur peut être soit nulle, soit jusqu'à 0,1%, soit d'au moins 0,1 jusqu'à 1,5 ou 2%.

L'oxyde de bore est un composé optionnel avantageux, jouant notamment un rôle d'agent fondant proche de celui rempli par les oxydes alcalins, et paraissant favorable à la biodégradabilité de laine minérale. Sa présence tend en outre à améliorer les propriétés d'isolation thermique de la laine minérale, notamment en tendant à abaisser son coefficient de conductivité thermique dans sa composante radiative.

La composition peut en outre comporter un certain nombre d'autres composés minoritaires, généralement d'une teneur totale d'au plus 2 à 3% de la composition. Il peut s'agir par exemple de traces de TiO_2 , de MnO , de SO_3 ,

La température à laquelle les compositions ont une viscosité égale à $\log 2,5$ (en poises) $T_{\log 2,5}$ et /ou une viscosité égale à $\log 3$ (en poise) $T_{\log 3}$ est supérieure à la température de liquidus : La différence $T_{\log 2,5} - T_{\text{liq}}$ et/ou $T_{\log 3} - T_{\text{liq}}$ est de préférence d'au moins 10°C , de préférence d'au moins 20 ou 40°C . Cette différence définit le "palier de travail" des compositions de l'invention, c'est-à-dire la gamme de températures dans laquelle on peut les fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement.

Les laines minérales, comme mentionné plus haut, présentent un niveau de biosolubilité satisfaisant, que la méthode de mesure implique un pH neutre, légèrement basique, ou un pH acide.

Les laines minérales selon l'invention présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution d'au moins 30, ou d'au moins 40 ou 50 ng/cm^2 par heure mesurée à pH 4,5 et d'au moins 30, notamment d'au moins 40 ou 50 ng/cm^2 par heure mesurée à pH 7,5.

Elles présentent également généralement une vitesse de dissolution d'au moins 30, notamment d'au moins 40 ou 50 ng/cm^2 par heure mesurée à pH 4,5 et une vitesse de dissolution d'au moins 30, notamment d'au moins 40 ou 50 ng/cm^2 par heure mesurée à pH 6,9.

Elles présentent généralement aussi une vitesse de dissolution d'au moins 60, notamment d'au moins 80 ng/cm^2 par heure mesurée à pH 4,5 et/ou une vitesse de dissolution d'au moins 40, notamment d'au moins 60 ng/cm^2 par heure mesurée à pH 6,9 ou 7,5.

On les utilise principalement pour fabriquer des produits d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors-sol. L'invention a également pour objet tous les produits comprenant au moins pour partie les laines minérales définies plus haut.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques, en pourcentages pondéraux, de neuf exemples.

Le tableau 2 regroupe trois autres exemples où la précision de l'analyse chimique est un peu plus élevée et où figurent également deux caractéristiques physiques, à savoir la température de liquidus (Tliq) et la température à laquelle la viscosité est égale à log 3 exprimée en poises (Tlog3) et égale à log 2,5 exprimée en poises (Tlog2,5), trois températures exprimées en °C.

Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou supérieure à 100%, il est à comprendre que la différence d'avec 100% correspond aux impuretés/composants minoritaires qui ne sont pas toujours analysés ou pas analysables à l'état de traces (TiO₂, SO₃) et/ou n'est due qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

| | EX. 1 | EX. 2 | EX. 3 | EX. 4 | EX. 5 | EX. 6 | EX. 7 | EX. 8 | EX. 9 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 46,3 | 41,5 | 41 | 46 | 48,1 | 44,6 | 46,5 | 49,94 | 51,3 |
| Al ₂ O ₃ | 19,9 | 19,6 | 20,1 | 18 | 16,9 | 19,5 | 17,6 | 17,3 | 16,5 |
| CaO | 5,1 | 10,1 | 7,9 | 5,8 | 4 | 8 | 5,9 | 5,1 | 5,2 |
| MgO | 0,5 | 0,3 | 3 | 6,1 | 6,1 | 2,3 | 4,4 | 2,2 | 3 |
| Na ₂ O | 19,4 | 19,0 | 13,8 | 17 | 13 | 13,6 | 16,7 | 13,7 | 12,7 |
| K ₂ O | 0,5 | 0,5 | 7,2 | 5 | 6 | 6,5 | 5,9 | 6,6 | 4,4 |
| B ₂ O ₃ | 8,3 | 9 | 6 | 1,2 | 3,5 | 5 | 1,6 | 5,1 | 3,4 |
| Fe ₂ O ₃ | - | - | 0,9 | 1 | 1,5 | 0,6 | 1,4 | 0,6 | 2,0 |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,6 |
| Total | 100 | 100 | 99,9 | 100,1 | 100,1 | 100,1 | 100 | 100 | 100,1 |
| RO | 5,6 | 10,4 | 10,9 | 11,9 | 10,1 | 10,3 | 10,3 | 7,3 | 8,2 |
| R ₂ O | 19,9 | 24 | 21 | 22 | 19 | 20,1 | 22,6 | 20,3 | 17,1 |

TABLEAU 1

-9-

| | EX. 1 | EX. 11 | EX. 12 |
|--------------------------------|--------------|---------------|---------------|
| SiO ₂ | 46,35 | 49 ,38 | 49,64 |
| Al ₂ O ₃ | 19,9 | 17,3 | 17,9 |
| CaO | 5,1 | 5,1 | 7,8 |
| MgO | 0,04 | 2,2 | 2,7 |
| Na ₂ O | 19,4 | 13,7 | 16,6 |
| K ₂ O | 0,01 | 6,6 | 1,15 |
| B ₂ O ₃ | 8,95 | 5,05 | 4,15 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,02 | 0,6 | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | 0 | 0,04 | 0,01 |
| TiO ₂ | - | - | 0,02 |
| SO ₃ | - | 0,03 | 0,01 |
| Total | 99,77 | 100 | 99,99 |
| RO | 5,14 | 7,3 | 10,5 |
| R ₂ O | 19,41 | 20,3 | 17,75 |
| Tliq | 970 | 970 | 1050 |
| Tlog3 | 1072 | 1166 | 1139 |
| Tlog2,5 | 1183 | 1274 | 1242 |

TABLEAU 2

Les compositions sont fibrées par centrifugation interne, de façon connue, notamment selon l'enseignement des brevets précités.

Leurs paliers de travail, définis par la différence $T_{\log 2,5} - T_{\text{liq}}$, sont largement positifs.

- 5 Leur biodégradabilité, notamment mesurée à pH neutre ou faiblement acide (pH 4,9 ou 7,5), ou à pH acide (4,5) est satisfaisante.

Les exemples 1 et 2 concernent une première variante de l'invention, selon laquelle l'oxyde largement prédominant dans la famille des alcalino-terreux est CaO et l'oxyde largement prédominant dans la famille des
10 alcalins est Na₂O.

Les exemples 3 à 9 concernent une seconde variante, où au contraire les teneurs respectivement en MgO dans la famille des alcalino-terreux, et en K₂O dans la famille des alcalins sont non négligeables.

- Les exemples 10 à 12, plus précis dans leurs caractéristiques,
15 montrent que les compositions en question ont de bonnes caractéristiques pour les fondre (T_{liq} pas trop élevés) et une plage de travail suffisamment large pour une mise en œuvre sans difficultés excessives lors du fibrage.

-11-

REVENDEICATIONS

1. Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, ***caractérisée en ce qu'elle*** comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

| | |
|---|---|
| SiO ₂ | 38-52%, de préférence au moins 40%, notamment 41-48% |
| Al ₂ O ₃ | 16-23%, de préférence 17-21% |
| RO (CaO + MgO) | 4-15%, de préférence 5-12% |
| R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O) | 16-25%, de préférence 17-22% |
| B ₂ O ₃ | 0-10%, notamment au moins 1%, de préférence 3-9% |
| Fe ₂ O ₃ (fer total) | 0-3%, de préférence 0-1,5% |
| P ₂ O ₅ | 0-3%, de préférence 0-1,5% |
| TiO ₂ | 0-2% |

5 2. Laine minérale selon la revendication 1, ***caractérisée en ce qu'elle*** contient entre 4 et 11% de CaO.

3. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisée en ce qu'elle*** contient entre 0,1 et 7% de MgO, notamment entre 0,3 et 6,5% de MgO.

10 4. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisée en ce qu'elle*** respecte la relation :

$$\text{MgO} / \text{CaO} \geq 0,8, \text{ notamment } \geq 1 \text{ ou } 1,05.$$

5. Laine minérale selon l'une des revendications 1 à 3, ***caractérisée en ce qu'elle*** respecte la relation :

15 $\text{CaO} / \text{MgO} \geq 1,25, \text{ notamment } \geq 5 \text{ ou } \geq 10$

6. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisée en ce qu'elle*** contient au moins 12% de Na₂O, notamment entre 13 et 19,5%.

20 7. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, ***caractérisée en ce qu'elle*** contient au moins 0,5% de K₂O, notamment entre 0,5 et 8%.

8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** respecte la relation :

$$R_2O / RO > 1,8, \text{ notamment entre 2 et 4}$$

5 9. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient :

$$SiO_2 + Al_2O_3 : \text{au moins 60\%, notamment 61-67\%}$$

10 10. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** présente une température $T_{log2,5}$ et/ou une température T_{log3} , et une température de liquidus T_{liq} , telles que la différence ($T_{log2,5} - T_{liq}$) ou ($T_{log3} - T_{liq}$) est d'au moins 10°C, notamment d'au moins 20, de préférence d'au moins 40°C.

15 11. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** présente une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 7,5.

12. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** présente une dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 6,9.

20 13. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** présente une vitesse de dissolution d'au moins 60 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et/ou une vitesse de dissolution d'au moins 40 ng/cm² par heure mesurée à pH 7,5 et/ou une vitesse de dissolution d'au moins 40 ng/cm² par heure mesurée à pH 6,9.

25 14. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue par centrifugation interne.

15. Produit d'isolation thermique et/ou acoustique ou substrat de culture hors-sol comprenant au moins pour partie la laine minérale selon l'une des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C13/06 C03C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DE 297 09 025 U (GRÜNZWEIG + HARTMAN AG) 28 August 1997 (1997-08-28) claims | 1-15 |
| A | WO 96 14274 A (ROCKWOOL INTERNATIONAL) 17 May 1996 (1996-05-17) claims 1,4 | 1-15 |
| A | WO 96 14454 A (ROCKWOOL INTERNATIONAL) 17 May 1996 (1996-05-17) claims | 1-15 |
| A | GB 2 220 654 A (GLASS INCORPORATED INTERNATIONAL) 17 January 1990 (1990-01-17) page 7, line 20 - line 29 | 1-15 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 1999

Date of mailing of the international search report

03/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01055

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 29709025 U | 28-08-1997 | AU 1601997 A | 28-08-1997 |
| | | DE 69700198 D | 02-06-1999 |
| | | EP 0819102 A | 21-01-1998 |
| | | NO 974604 A | 06-10-1997 |
| | | SK 134697 A | 06-05-1998 |
| WO 9614274 A | 17-05-1996 | AT 173721 T | 15-12-1998 |
| | | AT 169352 T | 15-08-1998 |
| | | AU 706317 B | 17-06-1999 |
| | | AU 3871595 A | 31-05-1996 |
| | | AU 704242 B | 15-04-1999 |
| | | AU 3871695 A | 31-05-1996 |
| | | BE 1009073 A | 05-11-1996 |
| | | BG 101449 A | 30-12-1997 |
| | | BG 101450 A | 30-12-1997 |
| | | CZ 9701366 A | 14-10-1998 |
| | | CZ 9701404 A | 16-09-1998 |
| | | DE 19581829 T | 02-10-1997 |
| | | DE 19581831 T | 02-10-1997 |
| | | DE 29515168 U | 14-03-1996 |
| | | DE 29521680 U | 14-05-1998 |
| | | DE 69503919 D | 10-09-1998 |
| | | DE 69503919 T | 10-12-1998 |
| | | DE 69506277 D | 07-01-1999 |
| | | DE 69506277 T | 22-04-1999 |
| | | DE 790962 T | 30-04-1998 |
| | | DE 791087 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792843 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792844 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792845 T | 30-04-1998 |
| | | WO 9614454 A | 17-05-1996 |
| | | EP 0790962 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0791087 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0792843 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792844 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792845 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0877004 A | 11-11-1998 |
| | | ES 2111504 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111505 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111506 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111507 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111508 T | 16-03-1998 |
| | | FI 972515 A | 13-08-1997 |
| | | FI 972516 A | 13-08-1997 |
| | | FR 2726548 A | 10-05-1996 |
| | | GR 98300009 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300010 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300011 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300012 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300013 T | 31-03-1998 |
| | | GR 3027597 T | 30-11-1998 |
| | | HU 77860 A | 28-08-1998 |
| | | HU 77859 A | 28-08-1998 |
| | | JP 11501277 T | 02-02-1999 |
| | | JP 10509774 T | 22-09-1998 |
| WO 9614454 A | 17-05-1996 | AT 173721 T | 15-12-1998 |
| | | AT 169352 T | 15-08-1998 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01055

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9614454 A | | AU 706317 B | 17-06-1999 |
| | | AU 3871595 A | 31-05-1996 |
| | | AU 704242 B | 15-04-1999 |
| | | AU 3871695 A | 31-05-1996 |
| | | BE 1009073 A | 05-11-1996 |
| | | BG 101449 A | 30-12-1997 |
| | | BG 101450 A | 30-12-1997 |
| | | CZ 9701366 A | 14-10-1998 |
| | | CZ 9701404 A | 16-09-1998 |
| | | DE 19581829 T | 02-10-1997 |
| | | DE 19581831 T | 02-10-1997 |
| | | DE 29515168 U | 14-03-1996 |
| | | DE 29521680 U | 14-05-1998 |
| | | DE 69503919 D | 10-09-1998 |
| | | DE 69503919 T | 10-12-1998 |
| | | DE 69506277 D | 07-01-1999 |
| | | DE 69506277 T | 22-04-1999 |
| | | DE 790962 T | 30-04-1998 |
| | | DE 791087 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792843 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792844 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792845 T | 30-04-1998 |
| | | WO 9614274 A | 17-05-1996 |
| | | EP 0790962 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0791087 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0792843 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792844 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792845 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0877004 A | 11-11-1998 |
| | | ES 2111504 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111505 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111506 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111507 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111508 T | 16-03-1998 |
| | | FI 972515 A | 13-08-1997 |
| | | FI 972516 A | 13-08-1997 |
| | | FR 2726548 A | 10-05-1996 |
| | | GR 98300009 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300010 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300011 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300012 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300013 T | 31-03-1998 |
| | | GR 3027597 T | 30-11-1998 |
| | | HU 77860 A | 28-08-1998 |
| | | HU 77859 A | 28-08-1998 |
| | | JP 11501277 T | 02-02-1999 |
| | | JP 10509774 T | 22-09-1998 |
| <hr/> | | | |
| GB 2220654 A | 17-01-1990 | NONE | |
| <hr/> | | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den = Internationale No

PCT/FR 99/01055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C03C13/06 C03C13/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X | DE 297 09 025 U (GRÜNZWEIG + HARTMAN AG) 28 août 1997 (1997-08-28) revendications | 1-15 |
| A | WO 96 14274 A (ROCKWOOL INTERNATIONAL) 17 mai 1996 (1996-05-17) revendications 1,4 | 1-15 |
| A | WO 96 14454 A (ROCKWOOL INTERNATIONAL) 17 mai 1996 (1996-05-17) revendications | 1-15 |
| A | GB 2 220 654 A (GLASS INCORPORATED INTERNATIONAL) 17 janvier 1990 (1990-01-17) page 7, ligne 20 - ligne 29 | 1-15 |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*** Catégories spéciales de documents cités:**

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PCT/FR 99/01055

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| DE 29709025 U | 28-08-1997 | AU 1601997 A | 28-08-1997 |
| | | DE 69700198 D | 02-06-1999 |
| | | EP 0819102 A | 21-01-1998 |
| | | NO 974604 A | 06-10-1997 |
| | | SK 134697 A | 06-05-1998 |
| WO 9614274 A | 17-05-1996 | AT 173721 T | 15-12-1998 |
| | | AT 169352 T | 15-08-1998 |
| | | AU 706317 B | 17-06-1999 |
| | | AU 3871595 A | 31-05-1996 |
| | | AU 704242 B | 15-04-1999 |
| | | AU 3871695 A | 31-05-1996 |
| | | BE 1009073 A | 05-11-1996 |
| | | BG 101449 A | 30-12-1997 |
| | | BG 101450 A | 30-12-1997 |
| | | CZ 9701366 A | 14-10-1998 |
| | | CZ 9701404 A | 16-09-1998 |
| | | DE 19581829 T | 02-10-1997 |
| | | DE 19581831 T | 02-10-1997 |
| | | DE 29515168 U | 14-03-1996 |
| | | DE 29521680 U | 14-05-1998 |
| | | DE 69503919 D | 10-09-1998 |
| | | DE 69503919 T | 10-12-1998 |
| | | DE 69506277 D | 07-01-1999 |
| | | DE 69506277 T | 22-04-1999 |
| | | DE 790962 T | 30-04-1998 |
| | | DE 791087 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792843 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792844 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792845 T | 30-04-1998 |
| | | WO 9614454 A | 17-05-1996 |
| | | EP 0790962 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0791087 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0792843 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792844 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792845 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0877004 A | 11-11-1998 |
| | | ES 2111504 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111505 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111506 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111507 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111508 T | 16-03-1998 |
| | | FI 972515 A | 13-08-1997 |
| | | FI 972516 A | 13-08-1997 |
| | | FR 2726548 A | 10-05-1996 |
| | | GR 98300009 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300010 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300011 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300012 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300013 T | 31-03-1998 |
| | | GR 3027597 T | 30-11-1998 |
| | | HU 77860 A | 28-08-1998 |
| | | HU 77859 A | 28-08-1998 |
| | | JP 11501277 T | 02-02-1999 |
| | | JP 10509774 T | 22-09-1998 |
| WO 9614454 A | 17-05-1996 | AT 173721 T | 15-12-1998 |
| | | AT 169352 T | 15-08-1998 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Denr internationale No

PCT/FR 99/01055

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9614454 A | | AU 706317 B | 17-06-1999 |
| | | AU 3871595 A | 31-05-1996 |
| | | AU 704242 B | 15-04-1999 |
| | | AU 3871695 A | 31-05-1996 |
| | | BE 1009073 A | 05-11-1996 |
| | | BG 101449 A | 30-12-1997 |
| | | BG 101450 A | 30-12-1997 |
| | | CZ 9701366 A | 14-10-1998 |
| | | CZ 9701404 A | 16-09-1998 |
| | | DE 19581829 T | 02-10-1997 |
| | | DE 19581831 T | 02-10-1997 |
| | | DE 29515168 U | 14-03-1996 |
| | | DE 29521680 U | 14-05-1998 |
| | | DE 69503919 D | 10-09-1998 |
| | | DE 69503919 T | 10-12-1998 |
| | | DE 69506277 D | 07-01-1999 |
| | | DE 69506277 T | 22-04-1999 |
| | | DE 790962 T | 30-04-1998 |
| | | DE 791087 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792843 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792844 T | 30-04-1998 |
| | | DE 792845 T | 30-04-1998 |
| | | WO 9614274 A | 17-05-1996 |
| | | EP 0790962 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0791087 A | 27-08-1997 |
| | | EP 0792843 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792844 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0792845 A | 03-09-1997 |
| | | EP 0877004 A | 11-11-1998 |
| | | ES 2111504 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111505 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111506 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111507 T | 16-03-1998 |
| | | ES 2111508 T | 16-03-1998 |
| | | FI 972515 A | 13-08-1997 |
| | | FI 972516 A | 13-08-1997 |
| | | FR 2726548 A | 10-05-1996 |
| | | GR 98300009 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300010 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300011 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300012 T | 31-03-1998 |
| | | GR 98300013 T | 31-03-1998 |
| | | GR 3027597 T | 30-11-1998 |
| | | HU 77860 A | 28-08-1998 |
| | | HU 77859 A | 28-08-1998 |
| | | JP 11501277 T | 02-02-1999 |
| | | JP 10509774 T | 22-09-1998 |
| GB 2220654 A | 17-01-1990 | AUCUN | |